Über die Einwirkung

des

Phosphoroxychlorids auf die Nitraniline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

von der

philosophischen Fakultät

der grossherzoglich-mecklenburgischen Landesuniversität

zu Rostock

genehmigt.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

Otto Strebel

aus Hamburg.

Rostock 1898.

Danzig.

Druck von A. W. Kafemann in Danzig.

Referent: Herr **Professor Dr. Michaelis**.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0137

I. Einleitung.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf aromatische Amine ist in einer Reihe von Arbeiten von A. Michaelis und seiner Schüler dargelegt worden. G. Schulze (Ber. 26, 2937 und 27, 2572) beschrieb die Einwirkung auf Anilin und Toluidin, Herbst die auf die Xylidine, Höfker die Einwirkung auf Mesidin, Pseudocumidin und Phenetidin. Gleichzeitig untersuchten P. Otto, W. Heinrici, Silberstein und L. Aschner die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids auf gechlorte und bromierte Amine (Inaugural-Dissertationen Rostock 1895—1896).

G. Schulze gelang es zuerst durch Einwirkung berechneter Mengen Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze des Anilins und Toluidins die drei Stufen von Verbindungen:

$$R \cdot NH \cdot POCl_2,$$

$$\left.\begin{matrix} R\ NH \\ R\ NH \end{matrix}\right\rangle POCl \text{ und}$$

$$\left.\begin{matrix} R\ NH \\ R\ NH \\ R\ NH \end{matrix}\right\rangle PO$$

nacheinander darzustellen; die primären Chloride als verhältnismässig unbeständige Verbindungen, die secundären als schon viel beständigere und endlich die

tertiären N-Phosphinoxyde als ausserordentlich beständige Verbindungen. Auch gelang es ihm aus dem sekundären Chlorid die Säure:

$$\begin{matrix} R.NH \\ R.NH \end{matrix} > P.O.OH$$

zu isolieren. Die Säure von der Zusammensetzung

$$R.NH.P{=}O\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

erhielt er nicht, wohl aber deren Ester.

Herbst vermochte es wohl die primären Chloride der drei Xylidine und die N-Phosphinoxyde darzustellen, jedoch war es ihm nicht möglich, die sekundären Verbindungen oder Abkömmlinge derselben zu erhalten. Ebenso zeigte Höfker, dass die primären und tertiären Verbindungen des Mesidins und Pseudocumidins verhältnismässig leicht erhältlich seien, während er die sekundären Verbindungen nicht erhielt.

P. Otto, der die N-Oxychlorphosphine des para-Chloranilins untersuchte, gelang es auch die Säure des primären Chlorids

$$R.NH\,PO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

als schön krystallisierte Verbindung darzustellen, während er das sekundäre Chlorid, das Schulze leicht erhalten hatte, nicht isolieren konnte. Die Existenz desselben wies er jedoch nach, dadurch, dass er aus dem Reaktionsprodukt, in welchem das Chlorid enthalten sein musste, die Säure:

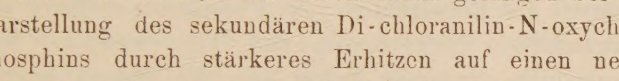
$$(C_6\,H_4\,Cl.NH)_2\,P.O.OH$$

leicht gewinnen konnte.

W. Heinrici stellte die primären und tertiären Verbindungen des p. Bromanilins und des Di-chloranilins dar.

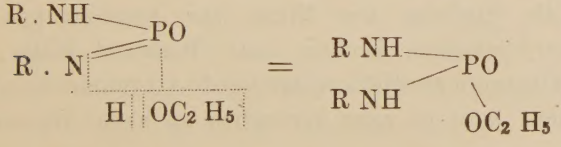
Auf dem gewöhnlichen Wege, d h. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der Amine erhielt er keine sekundären Verbindungen oder Derivate derselben.

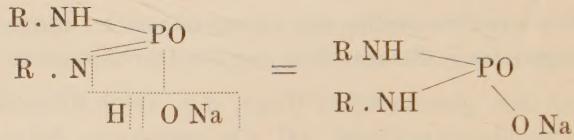
Nun war es P. Otto durch Zufall gelungen bei der Darstellung des sekundären Di-chloranilin-N-oxychlorphosphins durch stärkeres Erhitzen auf einen neuen Körper zu stossen, der durch Abspaltung eines Moleküls Salzsäure aus dem sekundären Chlorid entstanden war. Er hatte demgemäss die Zusammensetzung:



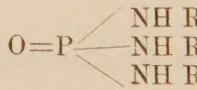
also die eines Imidoamids der Phosphorsäure.

Diese Verbindung, deren Analoga Höfker, Heinrici, Silberstein und Aschner ebenfalls leicht erhielten, zeichneten sich durch grosse Beständigkeit, hohen Schmelzpunkt und Unlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln aus Sie wurden als Oxyphosphazoverbindungen bezeichnet. Silberstein und Heinrici stellten aus diesen Verbindungen durch Anlagerung von Alkohol Phenol und Natriumhydroxyd die sekundären Ester, beziehungsweise das Natriumsalz der sekundären N-Phosphinsäure und aus letzterem die Säure selbst dar.





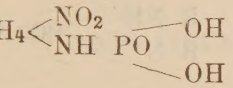
L. Aschner untersuchte die Derivate des Phosphoroxychlorids, die entstanden, wenn in den Benzolkern noch mehr negative Gruppen eingetreten waren. Er beschrieb die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dibromanilin, Trichloranilin und Tribromanilin. Das Dibromanilin reagierte genau wie die andern Amine, beim Trichlor- und Tribromanilin traten jedoch merkliche Unterschiede hervor, die durch den stark elektronegativen Charakter der drei Chloratome bedingt waren. So konnte er keine gemischten tertiären N-Phosphinoxyde von der allgemeinen Formel:



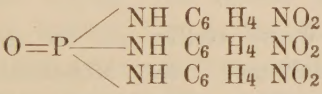
gewinnen, deren Darstellungen bei den übrigen Aminen auf keinerlei Schwierigkeiten gestossen war, ebenso gelang es ihm nicht, an die Oxyphosphazoverbindungen Alkohol, Phenol und Natriumhydroxyd anzulagern.

Im Anschluss an diese Untersuchungen stellte Herr Professor Dr. Michaelis mir die Aufgabe, die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die drei Nitraniline zu untersuchen, um festzustellen, wie eine andere stark elektronegative Gruppe im Kern die Reaktion beeinflusse. Es stellte sich bei meinen Versuchen heraus, dass die Stellung der Nitro- zur Amidogruppe von ausserordentlichem Einfluss sei. Während Meta- und Para-Nitranilin ziemlich beständige N-Oxychlorphosphine lieferten, war es ganz unmöglich auch nur irgend ein

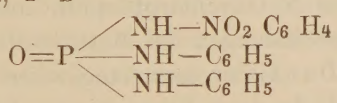
Derivat des Orthonitranilins zu erhalten. Es gelang mir selbst nicht, die sonst so leicht sich bildenden Oxyphosphazoverbindungen zu gewinnen. Von den beiden andern Reihen von Derivaten zeigten wiederum die Paraverbindungen grössere Beständigkeit als die Metaverbindungen, auch lag der Schmelzpunkt der Paraverbindungen stets bedeutend höher als der der entsprechenden Verbindungen der Meta-Reihe. Genau so wie G. Schulze stellte ich die primären Chlorphosphine und deren Derivate dar, die Säure:



war nicht existenzfähig, gleichfalls war es nicht möglich sekundäre Chlorphosphine zu gewinnen. In gleicher Weise wie bei L. Aschner konnte ich keine tertiären Phosphinoxyde des Nitranilins von der Zusammensetzung



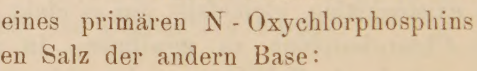
erhalten, hingegen bildeten sich die gemischten tertiären Verbindungen, z B



durch Einwirkung der freien Basis auf das Nitranilin-N - Oxychlorphosphin ausserordentlich leicht. Die Darstellung der Oxyphosphazoverbindungen ging gleichfalls nicht analog der von Silberstein beschriebenen. Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das salzsaure Salz erhielt ich kein Resultat, dagegen bildeten sich die

Oxyphosphazoverbindungen leicht durch Einwirkung auf das freie Amin. Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis versuchte ich nun die erhaltenen Oxyphosphazoverbindungen zu reducieren, um durch die Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe zu Derivaten des Phenylendiamins zu gelangen. Doch führten die Versuche, die ich mit den verschiedensten Reduktionsmitteln machte, unter Zerfall der Verbindung stets direkt zu Phenylendiamin. Leicht gelang es mir gemischte Oxyphosphazoverbindungen von der allgemeinen Formel:

darzustellen. Ich erhielt dieselben durch starkes Erhitzen eines primären N-Oxychlorphosphins mit dem salzsauren Salz der andern Base:



Auf diese Weise stellte ich die gemischten Oxyphosphazoverbindungen des Monomethylanilins und Piperidins einerseits und des Metanitranilins andrerseits dar. Ich verwandte hierzu nicht das von mir dargestellte Nitranilin-N-Oxychlorphosphin sondern die entsprechenden Verbindungen des Methylanilins und Piperidins, die von Danziger beziehungsweise Kahnemann dargestellt sind, da diese Verbindungen beständiger und leichter erhältlich waren als das Nitranilin-N-Oxychlorphosphin.

II. Experimenteller Teil.

Metanitranilin - N-Oxychlorphosphin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ NH \,.\, PO\,Cl_2 \end{matrix}$$

Analog der Darstellung des Anilin - N - Oxychlorphosphins durch G. Schulze erhielt ich diese Verbindung durch Erhitzen von einem Molekül salzsauren Nitranilins mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid. Das salzsaure Salz stellte ich dar durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von reinem Meta - nitranilin (Sm. P. 114°) in wasserfreiem Äther. Das Salz fiel als äusserst voluminöses weisses mikrokrystallinisches Pulver aus, das abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet eine schwach rötliche Färbung annahm.

10 gr dieses Salzes wurden nun mit ca. 30 gr wasserfreiem Xylol versetzt, und die berechnete Menge Phosphoroxychlorid (18,3 gr) hinzugefügt.

Dieses Gemisch wurde in einem Kolben, der mit einem oben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Steigrohr versehen war, bis auf 110° erhitzt. Es entwickelten sich starke Ströme von Salzsäuregas, und das salzsaure Nitranilin ging allmählich in Lösung. Nach 5 stündigem Erhitzen war die Reaktion beendigt. Der Kolbeninhalt stellte eine braune Flüssigkeit dar, in der

nur eine geringe Trübung zu bemerken war, die von wenig ausgeschiedenem Harz herrührte.

Die Flüssigkeit wurde heiss in einen Erlenmeyer filtriert. Da sich aus dieser Lösung auch beim Abkühlen derselben durch eine Kältemischung nichts ausschied, so versuchte ich den gebildeten Körper aus der Lösung durch wasserfreien Petroläther abzuscheiden. Beim Versetzen des Reaktionsproduktes mit demselben schied sich alsbald ein braunes Öl ab. In eine Kältemischung gestellt, erstarrte das Öl zum grössten Teil krystallinisch. Bei längerem (2 Tage) Stehen in der Winterkälte schieden sich an den Wandungen des Gefässes silberglänzende harte Nädelchen zu Warzen vereinigt ab. Diese wurden mittelst eines Spatels vorsichtig aus dem Gefäss entfernt mit Petroläther wiederholt abgespült und im evakuirten Exsikkator auf Thonplatten getrocknet: sie schmolzen glatt bei 94°. Der am Boden haftende durch Harz verunreinigte Krystallbrei, der sich in der Wärme schnell wieder verflüssigte, wurde gleichfalls mit Petroläther abgespült und auf Thonplatten gestrichen. Auf denselben behandelte ich das Produkt mit wasserfreiem Äther, die harzigen Verunreinigungen gingen in Lösung, und es hinterblieb ein fast weisses krystallinisches Pulver, das bei 93° -94° schmolz. Die grösste Ausbeute, die ich bei dieser Darstellungsweise erhielt, betrug 30 % der Theorie. Alle Versuche dieselbe zu steigern scheiterten. Erhitzte ich stärker, so verharzte die ganze Masse; auch durch Anwendung geringerer Mengen Xylols erhielt ich kein besseres Resultat. Eine Analyse der Krystalle ergab, das die gesuchte Verbindung:

$$C_6\ H_4\ NO_2\ NH\ P\ OCl_2$$

vorlag. Die Chlorbestimmung wurde durch Schütteln

mit Natronlauge im Druckfläschchen ausgeführt, der Phosphorgehalt durch Glühen mit Calciumoxyd im Sauerstoffstrome ermittelt.

Chlorbestimmung.

0,2565 gr Substanz ergaben 0,2893 gr Ag Cl, entsprechend einem Prozentgehalt von 27,91 %.

Phosphorbestimmung.

0,2643 gr Substanz gaben 0,1121 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem P-Gehalt von 11,85 %.

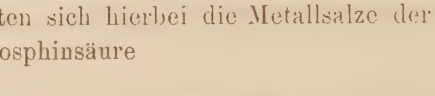
Berechnet war für

$C_6 H_5 N_2 O_3 Cl_2 P$:	
Cl.	P.
27,84 %	12,15 %
gefunden:	
27,91 %	11,85 %.

Das Metanitranilin - N - Oxychlorphosphin bildet farblose Nadeln, die an der Luft nicht rauchen, jedoch sich bald unter Trübwerden zersetzen, es ist löslich in Xylol, in Spuren löslich in Äther und Benzol. Jedoch lässt es sich nicht umkrystallisieren, da beim Erwärmen der reinen Verbindung mit Xylol, dieselbe zuerst erweicht, und dann erst in Lösung geht, welche sich wie die ursprüngliche Lösung braun färbt, und auch wie diese die gelöste Verbindung erst auf Zusatz von Petroläther als Öl ausfallen lässt. Ich versuchte eine Destillation der Verbindung im Vakuum auszuführen, aber die Verbindung explodierte schon bei geringem Erwärmen

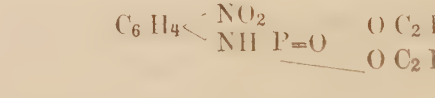
unter Feuererscheinung und Hinterlassung einer ausserordentlich voluminösen Kohle.

Wasser zersetzt das Oxychlorphosphin, Alkohol bildet den Ester der Phosphinsäure. In verdünnten Alkalien ist der Körper leicht löslich. Nach Analogie der von Schulze untersuchten Verbindungen des Anilins müssten sich hierbei die Metallsalze der Meta-nitranilin-N-phosphinsäure



gebildet haben, welche Säure dann beim Ansäuern mit Salzsäure ausfallen müsste. Die Saure aber wie die Salze sind nicht beständig, es bildete sich stets Nitranilin und Phosphorsäure.

Metanitranilin-N-phosphinsäure-äthylester.



Ist die m-Nitranilin-N-phosphinsäure und ihre Metallsalze nicht darstellbar, so ist ihr Äthylester ausserordentlich leicht zu erhalten. Er wird dargestellt durch Erwärmen des m.Nitranilin-N-oxychlorphosphins mit absolut wasserfreiem Alkohol. Schon bei gelindem Erwärmen trat die Reaktion ein und wurde durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Trotzdem ich wasserfreien Alkohol verwendete, bildete sich salzsaures Nitranilin in grösserer Menge, sodass ich den Ester

durch Verdunsten des Alkohols nicht erhalten konnte. Deshalb goss ich die erkaltete alkoholische Lösung in viel Eiswasser, hierbei schied sich der Ester in weissen Nädelchen ab, die nach 1stündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert wurden. Der Metanitranilin-N-phosphinsäure-äthylester bildet kleine farblose verfilzte Nadeln, die sich am Licht rasch gelblich färben; Sm. P. 120°. Der Ester ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, heisses Wasser und Alkalien zersetzen ihn.

Phosphorbestimmung.

0,2813 gr Substanz geben 0,1117 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 11,09 % Phosphor.

Berechnet für $C_{10} H_{15} N_2 O_5 P$:
11,31 % P
gefunden: 11,09 % P.

Di-anilin-mono-meta-nitranilin-N-phosphinoxyd.

$$O = P \begin{matrix} - NH\, NO_2\, C_6 H_4 \\ - NH\, C_6 H_5 \\ - NH\, C_6 H_5 \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Molekül m. Nitranilin-N-oxychlorphosphin mit 4 Molekülen frisch fraktionierten Anilins zusammengebracht. Die Reaktion trat von selbst unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung ein. Zuerst verflüssigte sich die Masse, um

nach kurzer Zeit wieder fest zu werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt, wobei reichlich salzsaures Anilin in den Kolbenhals sublimierte. Die nach dem Erkalten harzig feste Masse wurde zur Entfernung des salzsauren Anilins mit heissem Wasser, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat, ausgewaschen. Das hinterbliebene dunkel graugelb gefärbte krümliche Produkt löste ich in viel Alkohol und kochte einige Stunden mit Tierkohle am Rückflusskühler. Das hellgelbe Filtrat wurde dann heiss mit soviel Wasser versetzt, dass die entstehende Trübung noch eben verschwand, es krystallisierte dann beim Erkalten die Verbindung in gelben Nadeln aus, die nochmals umkrystallisiert, ihre gelbe Farbe behielten. Sie schmolzen bei 177°.

Stickstoffbestimmung.

0,2063 gr angewandte Substanz gaben bei einem Barometerstand von 769 mm und einer Temperatur von 9° 25,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Prozentgehalt von

14,98 % N.

Phosphorbestimmung.

0,3071 gr Substanz geben
0,0902 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend:
8,21 % P.

Berechnet für $C_{18} H_{17} N_4 O_3 P$:

N.	P.
15,22 %	8,42 %

gefunden:

14,98 %	8,21 %

Di-paratoluidin-mono-metanitranilin-N-phosphinoxyd.

$$\begin{array}{rl} & -\ NH\ NO_2\ C_6\ H_4 \\ O{=}P & -\ NH\ CH_3\ C_6\ H_4 \\ & -\ NH\ CH_3\ C_6\ H_4 \end{array}$$

Diese Verbindung stellte ich genau so dar, wie die eben beschriebene. 4 Moleküle p. Toluidin brachte ich mit 1 Molekül Nitranilin-N-oxychlorphosphin zusammen. Auch hier trat die Reaktion unter spontaner Erwärmung ein. Kurzes Erhitzen vollendete dieselbe, dann wurde wie oben mit heissem Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die Verbindung resultierte beim Auskrystallisieren in Gestalt von weissen seidenglänzenden Nadeln, die bei 211° schmolzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1957 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 15° 24,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Prozentgehalt von 14,41 %.

Für $C_{20}\ H_{21}\ N_4\ O_3\ P$ wurde

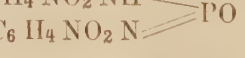
berechnet: 14,2 % N
gefunden: 14,41 % N.

Versuch zur Darstellung von Di-piperidin-metanitranilin-N-phosphinoxyd.

1 Molekül Metanitranilin-N-oxychlorphosphin wurde mit 4 Molekülen Piperidin zusammengebracht. Beim Zugiessen des Piperidins trat unter Zischen lebhafte Reaktion ein. Ich liess das Reaktionsprodukt einige Zeit stehen und kochte dann mit Wasser aus. Es hinterblieb nach vollständiger Entfernung des salzsauren Piperidins eine ölige Masse, die bei längerem Stehen in kaltem Wasser fest wurde. Ich versuchte, die Verbindung aus Alkohol umzukrystallisieren, doch hinterblieb sie stets als Harz. Als ich dieses im evakuirten Exsikkator einige Tage stehen liess, wurde es zwar fest, aber kolophoniumartig; da diese Verbindung nicht zu reinigen war, auch keinen konstanten Schmelzpunkt (140^0—150^0) zeigte, so gab ich den Versuch auf.

Auf dieselbe Weise versuchte ich zu dem tertiären Phosphinoxyd des meta-Nitranilins zu gelangen, indem ich auf 4 Moleküle Nitranilin 1 Molekül m. Nitranilin-N-oxychlorphosphin einwirken liess. Es trat jedoch selbst bei längerem Erhitzen im Ölbade auf 150^0 keine Reaktion ein.

Oxyphosphazo-metanitrobenzol-metanitranilid.



Silberstein stellte zuerst das Oxyphosphazobenzolanilid dar, indem er auf 2 Moleküle salzsaures Anilin 1 Molekül

$POCl_3$ einwirken liess. Die intermediär gebildete Verbindung:

spaltete bei stärkerem Erhitzen noch einmal HCl ab, so dass der Körper

entstand. Analog dieser Darstellungsweise versuchte ich durch Erhitzen von 1 Molekül Phosphoroxychlorid mit 2 Molekülen salzsaurem Nitranilin die gewünschte Oxyphosphazoverbindung zu erhalten. Jedoch blieben diese Versuche ohne Resultat, bei längerem Erhitzen auf 150° hatte sich noch kein in Wasser unlösliches Produkt gebildet, erhitzte ich stärker, so begann die Masse zu verkohlen.

Ich wendete deshalb anstatt des salzsauren Salzes das freie Nitranilin an, und zwar liess ich auf 4 Moleküle Meta-Nitranilin 1 Molekül Phosphoroxychlorid einwirken. Das feingepulverte Nitranilin wurde mit wenig Xylol zu einem Brei angerieben und dazu das Phosphoroxychlorid gefügt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen auf 130° war der Kolbeninhalt in eine grünlich weisse krümliche Masse verwandelt, die fest am Kolben sass. Der Kolben wurde zertrümmert und der Inhalt zur Entfernung des Xylols längere Zeit in einer Porzellanschale mit Wasser gekocht, abfiltriert und dann noch längere Zeit bis zur Entfernung des m-Nitranilins mit heissem Wasser ausgewaschen. Das grünlich weisse Pulver wurde dann getrocknet, mit Äther ausgewaschen,

und das so erhaltene ziemlich weisse Produkt in viel heissem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die von der Kohle abfiltrierte Lösung, die schwach gelblich gefärbt war, liess ich in einer Schale verdunsten. Der Körper hinterblieb nach Verdunsten des Alkohols in Gestalt kleiner Nadeln von grünlich-weisser Färbung, die bei 241° schmolzen. Sie sind loslich in viel heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

Stickstoffbestimmung.

0,1614 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 754 mm und einer Temperatur von 14° 24.2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von

17,54 % N

0,2520 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 16° 38.7 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend

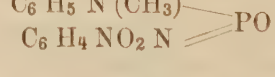
17,9 % N

Berechnet für $C_{12} H_9 N_4 O_5 P$:

17,5 %.

Gefunden: 1) 17,54 % 2) 17,9 %

Oxyphosphazo-methyl-anilin-metanitranilid.



Um zu dieser Verbindung zu gelangen, stellte ich zunächst das von Danziger beschriebene Monomethyl anilin-N-oxychlorphosphin dar, indem ich 2 Moleküle

Phosphoroxychlorid in ätherischer Lösung auf 1 Molekül Monomethylanilin ebenfalls in ätherischer Lösung einwirken liess. Hierbei schied sich reichlich das salzsaure Salz des Methylanilins aus. Von diesem wurde abfiltriert, die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Spuren von salzsaurem Salz mit Wasser ausgeschüttelt, von diesem getrennt und mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. Das reine Methylanilin-N-oxychlorphosphin ging bei 20 mm Druck und 154° über. Zur Darstellung der Oxyphosphazoverbindung wurde nun 1 Molekül Methylanilin-N-oxychlorphosphin mit 1 Molekül salzsaurem Nitranilin unter Zusatz von wenig Xylol im Ölbade erhitzt und zwar einen Tag auf 90°, dann auf 110° und so steigend bis auf 170°. Nach ca. 7tägigem Erhitzen waren im Kolben feste Ausscheidungen zu bemerken. Der Versuch wurde nun unterbrochen, und der Kolbeninhalt mit Wasser wiederholt ausgekocht; es hinterblieb eine harzige Masse. Bei deren Behandlung mit Alkohol ging das Harz in Lösung, und es restierte ein grau-weisses specifisch schweres Pulver, das krystallinische Struktur aufwies. Zur Reinigung wurde es wiederholt mit Alkohol und Äther ausgezogen. Versuche es umzukrystallisieren misslangen, es war unlöslich in allen Lösungsmitteln ausser Eisessig, der es jedoch veränderte. Während nämlich der ursprüngliche Körper bei 270° schmolz, zeigte die in Eisessig gelöste und daraus wieder ausgefällte Verbindung einen Schmelzpunkt von 174°. Eine von diesem Körper angestellte Analyse ergab, dass sich hier nicht wie in analogen Fällen die Verbindung:

$$C_6H_5N(CH_3)PO\begin{matrix}NH\,NO_2\,C_6H_4\\NH\,NO_2\,C_6H_4\end{matrix}$$

gebildet hatte. Die Analyse des bei 270° schmelzenden Körpers ergab:

Stickstoffbestimmung.

0,1341 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 785 mm und einer Temperatur von 16,5° 17,3 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 14,85 %.

Phosphorbestimmung.

0,3301 gr Substanz gaben 0,1275 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 10,78 % P.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_3P$:

N.	P.
14,53 %	10,7 %
gefunden:	
14,85 %	10,78 %

Es lag also danach die reine Verbindung

$$\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)\\C_6H_4NO_2N\end{matrix}>PO$$

vor.

Oxyphosphazo-piperidin-metanitranilid

$$\begin{matrix}C_5H_{10}N\\C_6H_4NO_2N\end{matrix}\gtrless PO$$

Nach Kahnemann stellte ich das Piperidin N-oxychlorphosphin aus einem Molekül salzsauren Piperidins

und 4 Molekülen Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade dar. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxychlorids und des zugesetzten Xylols wurde der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen, und ging das Piperidin n-oxychlorphosphin bei 11 mm Druck und 124° als farbloses Öl über, das einen angenehmen pfefferartigen Geruch besass.

Ein Molekül dieser Verbindung wurde mit einem Moleküle salzsaurem Nitranilin im Ölbade 8 Tage lang erhitzt, indem ich die Temperatur langsam von 96° auf 170° steigen liess. Nach dem Erkalten bestand der Kolbeninhalt aus einer glasartigen Masse, die pulverisiert und häufig mit Wasser ausgekocht wurde. Das von salzsaurem Nitranilin befreite Produkt wurde in viel heissem Alkohol gelöst und 2 Stunden mit Tierkohle gekocht, wodurch die anfangs dunkelrot gefärbte Flüssigkeit fast farblos wurde. Bei dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die Verbindung in gelblichen Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die hellgelben Nadeln schmolzen bei 252°. Sie waren löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung.

0,1185 gr Substanz geben bei 767 mm Barometerstand und einer Temperatur von 23° 18 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 16,1% N. Berechnet für C_{11} H_{14} N_3 O_3 P: 15,7%.

Paranitranilin-N-oxychlorphosphin

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ NH\ P\,O\,Cl_2 \end{cases}$$

Ich verfuhr genau wie bei der Darstellung des Meta-Nitranilin-N-oxychlorphosphins, indem ich auf 1 Molekül staubtrocknes salzsaures p. Nitranilin 2 Moleküle Phosphoroxychlorid unter Zusatz von sehr wenig Xylol, im Oelbade bis auf 120° erhitzt, einwirken liess. Die Flüssigkeit wurde noch heiss filtriert, es schieden sich im Gegensatz zu der Meta-Verbindung beim Erkalten Krystalle aus, die lanzettliche Form besassen. Diese liessen sich durch vorsichtiges Erwärmen in Xylol lösen und krystallisierten beim Erkalten der filtrierten Lösung in farblosen federförmigen Krystallen aus, welche durch Abspülen mit Petroläther und Absaugen auf Thonplatten vom anhängenden Xylol befreit wurden. Sie waren unlöslich in Aether und Benzol und schmolzen bei 156°, auch waren sie an der Luft beständiger als die der Meta-Verbindung. Die Chlor- und Phosphorbestimmung führte ich in einer Portion aus. Ich glühte mit Calciumoxyd im Sauerstoffstrome und fällte aus der salpetersauren Lösung zunächst das Chlor als Chlorsilber und bestimmte dann wie gewöhnlich den Phosphor durch Fällung mit molybdänsaurem Ammon. Wiederauflösen des Niederschlages mit Ammoniak und Ausfällen mit Magnesiamischung.

Chlorbestimmung.

0,3148 gr Substanz gaben 0,3524 gr Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 27,7 % Cl.

Phosphorbestimmung.

0,3148 gr Substanz gaben 0,1402 gr $Mg_2\ P_2\ O_7$, entsprechend 12,4 % P.

Berechnet für $C_6\ H_5\ N_2\ O_3\ Cl_2\ P$:

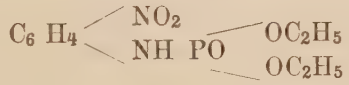
Cl	P
27,84 %	12,15 %

gefunden:

27,7 %	12,4 %

Durch Erhitzen mit wasserfreiem Alkohol erhielt ich den:

Paranitranilin-N-phosphinsäure-aethylester.



Auch dieser wurde gereinigt durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Eiswasser und nachheriges Umkrystallisieren aus Alkohol. Der Ester krystallisiert in harten weissen Nadeln, die am Licht rasch eine gelbe Farbe annehmen. Er schmilzt bei 146°.

Stickstoffbestimmung.

0,2035 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 19° 18,7 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 10,35 % N; berechnet für $C_{10}\ H_{15}\ N_2\ O_5\ P$: 10,22 % N.

Di-anilin-mono-paranitranilin-N-phosphinoxyd.

$$\begin{array}{rl} & -\,NH\,NO_2\,C_6\,H_4 \\ O{=}P & -\,NH\,C_6\,H_5 \\ & -\,NH\,C_6\,H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung erhielt ich in genau derselben Weise wie die entsprechende Meta-Verbindung, durch Einwirkung von 1 Molekül p. Nitranilin-N-oxychlorphosphin auf 4 Moleküle frisch destillierten Anilins. Auch zur Reinigung verfuhr ich genau so wie bei der Meta-Verbindung beschrieben ist. Der Ester krystallisiert in seidenglänzenden weissen Nadeln, die bei 231 ° schmelzen.

Phosphorbestimmung.

0,3274 gr Substanz gaben 0,1006 gr $Mg_2\,P_2\,O_7$, entsprechend 8,57 % P. Berechnet für $C_{18}\,H_{17}\,N_4\,O_3\,P$: 8,42 % P.

Di-paratoluidin-mono-paranitranilin-N-phosphinoxyd.

$$\begin{array}{rl} & -\,NH\,NO_2\,C_6\,H_4 \\ O{=}P & -\,NH\,CH_3\,C_6\,H_4 \\ & -\,NH\,CH_3\,C_6\,H_4 \end{array}$$

Dieser Körper, genau so erhalten und gereinigt wie der oben beschriebene, bildet weisse Nadeln, die bei 242° schmelzen, in Alkohol löslich, in Wasser und Äther unlöslich sind.

Phosphorbestimmung.

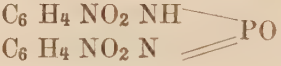
0,3274 gr Substanz gaben 0,1006 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Phosphorgehalt von 8,57 %. Berechnet für $C_{18} H_{17} N_4 O_3 P$: 8,42 %.

0.2159 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 14° 26,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 14,27 % N. Berechnet für $C_{20} H_{21} N_4 O_3 P$: 14,14 % N.

Versuch zur Darstellung von Di-ortho-mono-para-nitranilin-N-phosphinoxyd.

Wie bei der Darstellung der andern tertiären Phosphinoxyde erhitzte ich ein Molekül des N-Oxychlorphosphins mit 4 Molekülen Orthonitranilin. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Ich erhitzte nun langsam im Ölbade auf 120° und erhielt dasselbe längere Zeit auf dieser Temperatur. Dann entnahm ich dem Kolben eine Probe und kochte im Reagensglase mit Wasser, um zu sehen ob sich ein im Wasser unlöslicher Körper gebildet habe. Dies war nicht der Fall. Ich erhitzte stärker, schon bei 120° war die Bildung von salzsaurem Orthonitranilin zu bemerken, dass in weissen Nadeln in den Kolbenhals und das Steigrohr sublimierte. Nach längerem Erhitzen auf 160° prüfte ich abermals, es hatte sich jedoch wiederum kein wasserunlösliches Produkt gebildet, so dass auch hieraus hervorgeht, dass ein Phosphinoxyd mit 3 Nitranilinresten nicht existenzfähig ist.

Oxyphosphazo-paranitrobenzol-paranitranilid.



Ich erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von 4 Molekülen p-Nitranilin mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid im Ölbade auf 150°. Nur war hier die Ausbeute viel geringer als bei der Meta-Verbindung. Ich konnte die Verbindung gleichfalls aus Alkohol umkrystallisieren und erhielt sie als kleine grünlich weisse verfilzte Nadeln, die bei 274° schmolzen.

Phosphorbestimmung.

0,1556 gr Substanz gaben 0,0524 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 9,44 % P. Berechnet für $C_{12} H_9 N_4 O_5 P$: 9,67 %.

Versuche über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orthonitranilin.

Zunächst versuchte ich wie bei den Meta- und Para-Verbindungen das N-Oxychlorphosphin durch Einwirkung von 1 Molekül salzsauren Orthonitranilins auf 2 Moleküle Phosphoroxychlorid darzustellen.

Schon bei geringer Erwärmung auf dem Wasserbade entwichen Ströme von Salzsäure, während sich der Kolbeninhalt dunkel färbte. Nach Beendigung der Reaktion gelang es mir nicht aus dem erhaltenen harzigen Produkt irgend etwas zu isolieren.

Dann versuchte ich durch Zutropfenlassen einer ätherischen Lösung von Phosphoroxychlorid zu einer berechneten Menge Orthonitranilin ebenfalls in ätherischer Lösung das N-Oxychlorphosphin darzustellen. Das Gemisch liess ich in einem verschlossenen Kolben stehen. Am nächsten Morgen hatte sich salzsaures Nitranilin in grosser Menge ausgeschieden. Ich filtrierte davon ab und verdampfte den Äther, es hinterblieb ein dunkelgefärbtes Öl, aus dem ich nichts isolieren konnte. Wäre in diesem Öl Orthonitranilin-N-oxychlorphosphin enthalten gewesen, so hätte sich durch Erhitzen mit Anilin das tertiäre N-Phosphinoxyd bilden müssen, ich stellte den Versuch an, aber gleichfalls mit negativem Resultat. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Orthonitranilin-N-oxychlorphosphin nicht existenzfähig ist.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde vom Wintersemester 1895/96 bis zum Sommersemester 1897 im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das grosse Wohlwollen, dessen ich mich bei meinen Arbeiten von seiner Seite zu erfreuen hatte, meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Otto Eduard Strebel am 19. August 1873 zu Hamburg als der Sohn des Kaufmannes Hermann Strebel und seiner Frau Inés, geb. Mahn. Ich gehöre dem evangelischen Glauben an.

Ich besuchte das Realgymnasium des Johanneums zu Hamburg, das ich Herbst 1891 nach bestandenem Abiturientenexamen verliess. Dann widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, an den Universitäten München und Rostock.